

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—211036

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 C 1/68  
5/00

識別記号

庁内整理番号  
7267—2H  
7267—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 光重合可能な画像形成用組成物

⑰ 特 願 昭58—85625

⑱ 出 願 昭58(1983)5月16日

⑲ 発 明 者 荒木泰彦  
尼崎市立花町1丁目19番36号

⑳ 発 明 者 柳沢邦夫

八幡市西山和気11番地の3

㉑ 発 明 者 松原初  
大阪市東淀川区大道南1丁目17  
番79号

㉒ 出 願 人 積水化学工業株式会社  
大阪市北区西天満2丁目4番4  
号

## 明 細 書

## 発 明 の 名 称

光重合可能な画像形成用組成物

## 特 許 請 求 の 範 囲

1. 高分子材料からなるバインダー、光重合性を有するモノマーもしくはオリゴマー、光重合開始剤、還元型染料及び前記光重合開始剤とは異なる光吸収波長域を有する第Ⅷb族オニウム塩型光活性化剤を含有することを特徴とする光重合可能な画像形成用組成物
2. 第Ⅷb族オニウム塩がトリアリルスルホニウム塩である特許請求の範囲第1項記載の光重合可能な画像形成用組成物

## 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は光重合可能な画像形成用組成物に関する。

従来より、高分子材料からなるバインダー、光重合性を有するモノマーもしくはオリゴマー、光重合開始剤などからなる組成物を基材面に塗布したものに、陰面等を通して光を当て、光が

当たつた部分を重合ないし架橋させて溶剤に対し、不溶化させ、光が当たつてない部分を溶出させることにより基材上に画像を形成しうることが知られており、この原理は版材やプリント配線板の製造に應用されている。

又、上記組成物に例えばロイコ染料等の光発色剤を加えておき、光が当たつた部分と当たらなかつた部分とを明確に判別できる様にし、それによつて多重露光等を可能にすることも知られている。

例えば、特公昭48-38403号公報により開示されたものでは、エチレン系モノマーにイミダゾリル二量体及びP-アミノフェニルクトンを加わえた組成物に、ロイコ染料を混合しているが、光源として一般に用いられる高圧水銀灯などの紫外線光源を用いて、組成物中に光重合ないしは架橋と同時に染料の発色を行なわせる場合は、染料の存在により、光重合ないしは架橋速度が低下し、そのため露光時間を長くしなければならなくなる欠点を生じる。

これは、光重合開始剤などに吸収される光エネルギーが光重合ないしは架橋と、染料の発色の両方に分割して使用されることに起因するものと推測される。

本発明は上記の如き従来の欠点を解消し、染料の発色のために感度が低下して露光時間が長くなることのない、感光性が良好にして、作業性に優れ、多重露光にも適した画像形成用組成物を提供することを目的としてなされたものである。

即ち、本発明の要旨は高分子材料からなるバインダー、光重合性を有するモノマーもしくはオリゴマー、光重合開始剤、還元型染料及び前記光重合開始剤とは異なる光吸収波長域を有する第Ⅶb族オニウム塩型光活性化剤を含有することを特徴とする光重合可能な画像形成用組成物に存する。

本発明に用いられるバインダーは、高分子材料からなるもので、従来より画像形成用組成物のバインダーとして用いられていたものはいず

-3-

メチロールプロパントリアクリレート（又は<sup>トリ</sup>メタクリレート）等が、あるいはこれらが更にオリゴマー化したものが挙げられる。

これらの光重合性を有するモノマーもしくは、オリゴマーは、光重合によりバインダーにからみついて不溶化したり、感光基を有するバインダー高分子材料と重合あるいは架橋反応することで強固な画像形成する。

本発明に用いられる光重合開始剤は、従来から用いられる開始剤が使用できるが、内でもフェニルケトン系の光重合開始剤が好適である。光重合開始剤の具体例としては、ベンゾフェノン、（ $\lambda_{max} = 330 \text{ nm}$ ）（ $\lambda_{max}$ は光吸収スペクトルの最高ピークの波長を示す）、P、P'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（以下ミヒラケトンという）（ $\lambda_{max} = 370 \text{ nm}$ ）などのP-アミノフェニルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベン

-5-

れも使用可能であり、例えば溶剤現像型では溶剤に良溶であることが重要である。具体的には、アセチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸、メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。

本発明に用いられる光重合性を有するモノマーもしくはオリゴマーとは、光重合開始剤の存在下において、光の照射により活性化され、重合を開始するものを指し、常圧で100℃以上の沸点を有し、エチレン系末端基を少なくとも1個有しているものが好適に用いられる。具体的には、ペンタエリスリトールアクリレート（又はメタクリレート）、ポリエチレングリコールジアクリレート（又は<sup>ジ</sup>メタクリレート）、ジエチレングリコールジアクリレート（又は<sup>ジ</sup>メタクリレート）、トリエチレングリコールジアクリレート（又は<sup>ジ</sup>メタクリレート）、ポリメチレングリコールジアクリレートなどの<sup>ポリ</sup>アルキレングリコール<sup>ジ</sup>アクリレート（又は<sup>ジ</sup>メタクリレート）、トリ

-4-

ジアンスラキノン、2-メチル-アンスラキノン、2-エチル-アンスラキノン、2-tert-ブチル-アンスラキノン、2-アミノアンスラキノン等が挙げられ、多くは320～370nmの波長の光エネルギーを吸収して、重合開始剤として作用する。

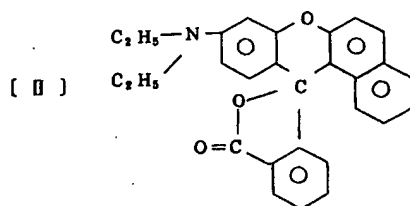
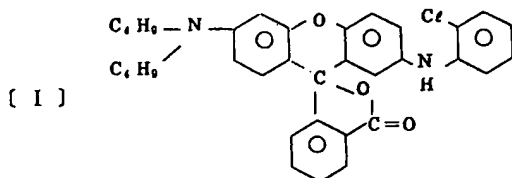
又、これらの光重合開始剤は2種以上を混合して用いることもでき、例えばベンゾフェノンとミヒラケトンの混合物は吸収する光の波長がずれており、照射光による重合開始効率が改良されて、露光時間がより短縮されるので好適である。

次に、本発明においては、還元型染料及び第Ⅶb族オニウム塩型光活性化剤の組合わせが、光発色剤として用いられる。該光活性化剤は前記光重合開始剤とは異なる光吸収波長域を有するものとなされる。

即ち、本発明における還元型染料は第Ⅶb族オニウム塩型光活性化剤により酸化されて着色型となるものであり、具体的には、メチルカブリ

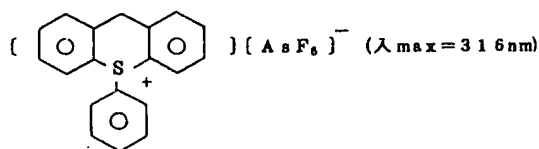
-6-

ルブルー（無色→青）、トルエンブルー（無色→紫）、フェニルアントラニル酸（無色→赤紫）やラクトン型又はラクタム型のトリアリールメタン系染料あるいはラクトン型又はラクタム型のフルオラン系染料、更に具体的にはクリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ローダミンラクタム、次の構造式 [I]、[II] で示されるものが挙げられる。



-7-

nm)、ジフェニル-2,5-ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセネート ( $\lambda_{\max} = 307 \text{ nm}$ )、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムフルオロボレート ( $\lambda_{\max} = 278 \text{ nm}$ )、あるいは

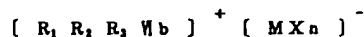


等である。

これらの第Ⅵb族オニウム塩は、前記した光重合開始剤と異なる光吸収波長域を有するものが選択して使用されるが、両者の光吸収波長域の差は一般に、吸収スペクトルの最高のピークを示す波長の差で約20 nm以上なされる。但し、上記光活性化剤及び光重合開始剤の吸収スペクトルの最高のピークの差が10 nmでもよく、逆に分布が共に広い場合は例えば50 nm以上必要であるから、両者は、吸収スペクトルのピークの波長及び分布を考慮して、前光重合開始剤

-9-

本発明において使用される、第Ⅵb族オニウム塩型光活性化剤は、次に示す一般式の化合物を指す。



(式中  $R_1, R_2, R_3$  はアリール基、Vbは硫黄、セレン、テルルから選ばれる周期律表第Ⅵb族元素、Mは遷移金属、希土類元素、ランタノイド類元素、アクチノイド類元素及びB, P, As等の半金属から選ばれる元素、Xはハロゲンでありnは1~6の整数を示す。)

式中の錯陰イオンとしては、 $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{SnCl}_6^{2-}$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{BiCl}_5^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{GaCl}_4^-$  などがある。

これらの第Ⅵb族オニウム塩型光活性化剤の具体例としては、次のものが挙げられる。即ち、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセネート ( $\lambda_{\max} = 298 \text{ nm}$ ) ( $\lambda_{\max}$  は光吸収スペクトルの最高ピークの波長を示す)、トリス(4-トリキソフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアーセネート ( $\lambda_{\max} = 280$

-8-

に主として吸収されて利用される波長の光が、上記光活性化剤を活性化して酸化剤として働かせ、前記還元型染料の発色にも利用されて組成物の重合硬化を実質的に阻害することのない波長域の差があるものとなされるのである。

尚、上記の第Ⅵb族オニウム塩の製造については、J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969年) や J. Org. Chem., 35, 468, 2332 (1970年) によつて詳細に説明されている。

本発明で用いられる第Ⅵb族オニウム塩型光活性化剤は、還元型染料に対する他の光活性化剤とは異なり、気泡が発生したり、室温で長期間保存した時に分解したりする恐れがなく、長期の品質安定性に優れている。

本発明組成物を薄い銅箔を張りつけた銅板基板等に積層して用いるに際して、その密着性を改善するために密着促進剤を混合してもよい。又、熱重合禁止剤、可塑剤、離脱剤等を必要に応じて加わえることができる。

本発明組成物を得るには、上記した高分子材

-10-

料からなるバインダー、光重合性モノマーもしくはオリゴマー、光重合開始剤、還元型染料及び前記光重合開始剤とは異なる光吸収波長域を有する第Ⅱb族オニウム塩型光活性化剤、更に必要があれば密着促進剤等を加わえ合わせて均一に混合すれば良いのであるが、通常は合成樹脂等の基材表面に薄膜を形成して用いられるので、メチルエチルケトンその他の適宜な溶剤に混合して基材等に塗布することが可能な粘度を有し、溶剤の揮発により乾燥させることができる液状組成物とすることが好ましい。

又、上記組成物の成分の量的関係としては、高分子材料からなるバインダー100重量部に対し、光重合性を有するモノマーもしくはオリゴマーが10～300重量部、光重合開始剤が0.1～20重量部、還元性染料が0.01～10重量部、第Ⅱb族オニウム塩型光活性化剤が0.001～2重量部を用いるのがよい。

本発明組成物はレリーフ印刷版の作成やフォトレジストの用途の用途に用いられることがで

-11-

更に、本発明組成物における還元型染料及び第Ⅱb族オニウム塩型光活性化剤の組合わせの光発色剤は、露光後短時間で着色像が消えたりすることなく、着色安定性に優れ作業性が改善されるのである。

又、従来においてロイコ染料系の発色剤が用いられた場合には、照射光のエネルギーが組成物の重合ないし架橋と発色の両方に分割されるためと推測されるが、組成物の重合硬化反応速度が低下し、より長時間の露光を要していたのに比べて、本発明組成物においてはこのような欠点がなく、短時間の露光で十分であり、露光作業性にも優れているのである。

#### [実施例1]

ポリメチルメタクリレート ( $M_w = 2.0 \times 10^5$ )	60 g
トリメチロールプロントリアクリレート	33 g
ベンゾフェノン	3.5 g
ミヒラーケトン	1.5 g
クリスタルバイオレットラクトン	1.0 g
トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセネイト	0.1 g

-13-

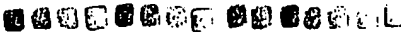
き、通常は透明なシート状の基材上に本発明組成物を溶剤に溶かした溶液を塗布し、乾燥させて必要であればその上に保護膜を形成する。

そして、これをフォトレジスト像等の画像を形成すべき部材、例えば薄い銅箔を張りつけた銅板積層板の表面に対し、必要であれば保護膜を除去して、熱融着等によつて積層し、その上からネガフィルム等を通じて活性光を照射して露光部分を感光させ、その後必要であれば透明なシート状の基材を剝離し、未露光部分を溶剤等により除去して現像を行い、以後表面の未保護部分（溶剤により本発明組成物の除去された部分）をエッチング、または金属メッキ処理等を行うやり方で使用される。

そして本発明組成物は、その中に含まれる第Ⅱb族オニウム塩型光活性化剤が還元型染料を光活性化酸化することにより、露光部分が発色するので、露光過程での露光部分と非露光部分の判別が容易であり、多重露光する場合や露光状態を確認する場合に非常に便利である。

-12-

以上の化合物をメチルエチルケトンに溶解し、全量を300gとした溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム支持体に乾燥後の厚みが50  $\mu$ mになるように塗布し、被膜を乾燥した後、これを115℃の温度で銅が被覆されたガラス繊維強化エポキシ樹脂板に上記被膜が銅面と接するように積層した。

次に、上記の感光積層板を400W高圧水銀灯から1mの所において、テスト用陰面(21 $\sqrt{2}$ 階段露光ステップガイド=陰面が透明な状態から次第に濃くなされ $\sqrt{2}$ ずつ21階段に濃くなされている) 及びこれと重ならない様に並べて置かれたプリント配線回路用陰面を介して、真空槽中で90ミリジュール(mJ)/cm<sup>2</sup>の露光を行つた。露光時間は20秒であつた。

露光後、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体を剝離し、露光層を1.1.1-トリクロロエタン中に浸漬して現像し（未露光部分を除去）乾燥した。テスト用陰面による画像にお

-14-

いては、9 階段画像が銅が被覆されたガラス繊維強化エポキシ樹脂板に残り、又、プリント配線用画像における解像力は  $50 \mu\text{m}$  であった。又、上記現像前、未露光部分は無色であり、露光部分は明瞭に紫色に着色され、発色吸光度 0.5 コントラストが鮮明で露光検査を行うのに十分であった。更に、この露光後一昼夜放置し、翌日現像後エッチングを行い、更に脱膜してプリント回路を形成したが、脱膜に至る迄露光部分は明瞭な発色が残っており、現像、エッチング、脱膜の状態の検査を行うのに便利であった。

#### [ 実施例 2 ]

還元型染料としてクリスタルバイオレットラクトンの代りにローダミンラクトム、第 VI b 族オニウム塩型光活性化剤として、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセネイトの代りに、ジフェニル 2, 5-ジメチルフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアーセネイトを用いること以外は実施例 1 と同様にして、テスト用陰面、プリント配線用陰面の現像、プリント配線の形

成を行つた。

その結果は、露光部分の硬化の程度、解像力、発色の程度がいずれも実施例 1 と同様であることが認められた。

#### [ 比較例 1 ~ 4 ]

下表に示される組成物を用いて、実施例 1 と同様に露光、現像、プリント回路の形成を行つた。結果は下表に示す通りであった。

以下空白

-15-

-16-

	比 較 例			
	1	2	3	4
ポリメチルメタクリレート	60 $\phi$	60	60	60
トリメチロールプロパン トリアクリレート	33 $\phi$	33	33	33
ベンゾフェノン	3.5 $\phi$	3.5	3.5	0
ミヒラーケトン	1.5 $\phi$	1.5	0	3.5
イミダゾリル二量体 注1)	0	1	1	1
ロイコクリスタルバイオレット	0	1	1	1
90mj/cm <sup>2</sup> 照射時の 硬化の程度 注2)	9階段	5	2	1
発色吸光度	0	0.3	0.3	0.3
解像力 注3)	50 $\mu\text{m}$	200	200<	200<

注1) 2-(0-クロロフェニル)-4,5-ジメトキシフェニルイミダゾリル二量体

注2) 実施例 1 と同様に、テスト用陰面における画像で光重合で残つた階段数を表示

注3) 比較例 3, 4 は  $200 \mu\text{m}$  より大きく解像力が悪いことを示す

TRANSLATION

(19) Patent Bureau of Japan (JP)

(12) Official Gazette for Unexamined Patents (A)

(11) Kokai Patent No.: Sho 59 (1984)-211036

(43) Disclosure Date: November 29, 1984

Int.Cl.<sup>3</sup>

G03C 1/68

5/00

Identification Symbols

Intrabureau No.

7267-2H

7267-2H

Request for Examination:

Not Requested

Number of Inventions: 1

(Total of 5 Pages)

(54) Photopolymerizable Image-Forming Composition

(21) Application No.: Sho 58 (1983)-85625

(22) Application Date: May 16, 1983

(72) Inventors:

Y. Araki

No. 36, 19-Ban, 1-Chome

Tachibana-Cho, Amazaki-City

K. Yanagisawa

11-Banchi-3, Nishiyama Waki

Yahata-City

H. Shohi

No. 79, 17-Ban, 1-Chome

Daido Minami, Higashi Yodogawa-Ku

Osaka-City

(71) Applicant:

Sekisui Kagaku Kogyo K.K.

No. 4, 4-Ban, 2-Chome, Nishi Tenman

Kita-Ku, Osaka-City

Specification

[Title of Invention]

Photopolymizable Image-Forming Composition

[Claims]

1. A photopolymizable image-forming composition characterized by containing a binder consisting of a polymeric material, photopolymizable monomer or oligomer, photopolymerization initiator, reducing dye and a VI b group onium salt-type photoactivator having an optical absorption wavelength range different from the afore-mentioned photopolymerization initiator.

2. The photopolymerizable image-forming composition as described in Claim 1 in which the VI b group onium salt is a triaryl sulfonium salt.

[Detailed Description of Invention]

The present invention relates to a photopolymerizable image-forming composition.

Japanese Patent No.: Sho 59 (1984)-211036

It has hitherto been known that an image can be formed by coating the base material surface with a composition comprising a binder consisting of a polymeric material, photopolymerizable monomer or oligomer and a photopolymerization initiator, etc; exposing the coated base material surface to the light through a negative image; polymerizing or crosslinking the portion that is exposed to the light to render it insoluble in solvent and eluting the portion that is not exposed to the light. This principle is applied to production of print materials and print wiring boards.

Moreover, also known is the fact that an optical color coupler such as a leuco dye is added to the above-mentioned composition so that the light-exposed part can be clearly distinguished from the light-unexposed part thereby enabling multiple light exposure.

For instance, Japanese Examined Patent Sho 48 (1973)-38403 discloses a mixture of a leuco dye and a composition in which the imidazolyl dimer and p-aminophenyl ketone are added to an ethylenic monomer. When the U.V. light source, such as the high pressure mercury lamp generally used for the light source, is used to carry out photopolymerization or crosslinking simultaneously with optical color development in the composition, because of the presence of the dye the rate of photopolymerization or crosslinking decreases. As a result, there is a shortcoming that the exposure time must be lengthened. It is surmised that this is caused by the fact that the optical energy absorbed by the photopolymerization initiator is divided and used for both the photopolymerization or crosslinking and color development of the dye.

The present invention is made with an objective to eliminate the above-mentioned existing shortcoming, and to provide an image-forming composition which does not require a long light-exposure time because of a decrease in sensitivity caused by color development of the dye, has good photosensitivity and excellent workability, and also is suitable for multiple exposure.

Namely, the gist of the present invention lies in a photopolymerizable image-forming composition characterized by containing a binder consisting of a polymeric material, photopolymerizable monomer or oligomer, photopolymerization initiator, reducing dye and a VI b group onium salt-type photoactivator having an optical absorption wavelength range different from the afore-mentioned photopolymerization initiator.

The binder used in the present invention consists of a polymeric material; any material conventionally used as a binder of an image-forming composition can be used. For example, for the solvent development type the good solubility in solvent is important. To be specific, cited may be acetyl cellulose, acetyl butyl cellulose, polymethyl acrylate, polymethacrylic acid and methacrylic acid-methyl methacrylate copolymer.

The photopolymerizable monomer or oligomer used in the present invention refers to the material that is activated to start polymerization by irradiation of a light in the presence of a photopolymerization initiator.

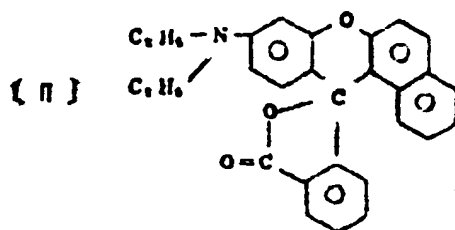
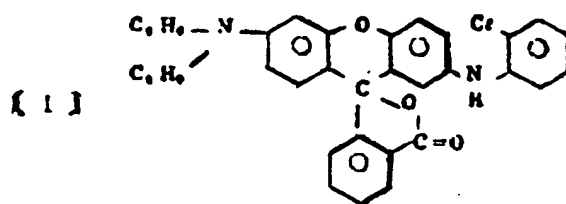
Those which have the boiling point of 100°C or higher under ambient

Japanese Patent No.: Sho 59 (1984)-211036

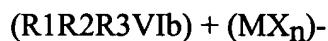
pressure, and at least one ethylene-type terminal group are used suitably. To be specific, cited may be pentaerythritol acrylate (or methacrylate), polyalkylene glycol diacrylates (or dimethacrylates) such as polyethylene glycol diacrylate (or dimethacrylate), diethylene glycol diacrylate (or dimethacrylate), triethylene glycol diacrylate (or dimethacrylate) and polymethylene diacrylate, and trimethylolpropane triacrylate (or trimethacrylate) or the oligomers derived from them. These photopolymerizable monomers or oligomers are entwined with the binder due to the photopolymerization and become insoluble, or polymerize or crosslink with the binder polymeric material having a photosensitive group to form strong images.

For the photopolymerization initiator used in the present invention, those initiators conventionally used can be used. Among them, however, the phenyl ketone type photopolymerization initiator is suitable. Cited for the specific examples of the photopolymerization initiator may be benzophenone ( $\lambda$  max = 3300 nm ( $\lambda$  max shows the wavelength of the highest peak of an optical absorption spectrum), p-aminophenyl ketone such as p, p'-bis (dimethylamino) benzophenone (henceforth, called Michler's ketone) ( $\lambda$  max = 370 nm), benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin butyl ether, benzoin isopropyl ether, benzyl anthraquinone, 2-methyl-anthraquinone, 2-ethyl-anthraquinone, 2-t-butyl-anthraquinone and 2-aminoanthraquinone. Many of them absorb the optical energy at the wavelength of 320 ~ 370 nm and act as the photopolymerization initiator. Moreover, two types or more of these photopolymerization initiators can be mixed and used as mixtures. For instance, the wavelength of the light absorbed by the mixture of benzophenone and Michler's ketone is shifted and the efficiency of polymerization initiation due to the light irradiation is improved to result in shortening of the exposure time. Hence it is suitable.

Next, in the present invention, the combination of a reducing dye and a VI b group onium salt-type activator is used as an optical color coupler. The said photoactivator has a light absorption wavelength range different from the afore-mentioned photopolymerization initiator. Namely, the reducing dye in the present invention is oxidized by a VI b group onium salt-type activator to become the coloring type. To be specific, cited may be methyl capryl blue (colorless  $\rightarrow$  blue), toluene blue (colorless  $\rightarrow$  violet), phenyl anthranilic acid (colorless  $\rightarrow$  reddish violet), and a triarylmethane type dye of the lactone type or lactam type, or a fluoran type dye of the lactone type or lactam type; to be more specific, cited may be Crystal Violet lactone, Malachite Green lactone, rhodamine lactam and those represented by the following structural formulas I and II.

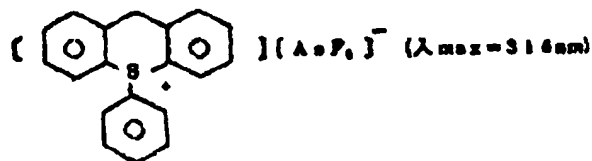


The VI b group onium salt-type photoactivators used in the present invention are the compounds as represented by the following general formula.



(wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> represent the aryl groups, VI b represents a periodic table VI b group element selected from sulfur, selenium and tellurium, M represents an element selected from transition metals, rare earth elements, lanthanoids, actinoids and semimetals such as B, P and As, X is a halogen and n represents an integer of 1 ~ 6). For the complex anion in the formula there are BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, SnCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, BiCl<sub>5</sub><sup>2-</sup>, AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> and GaCl<sub>4</sub><sup>-</sup>.

For the specific example of these VI b group onium salt optical activators the following may be cited. Namely, triphenylsulfonium hexafluoroarsenate ( $\lambda_{max} = 298 \text{ nm}$ ) ( $\lambda_{max}$  represents the wavelength of the highest peak of an optical absorption spectrum), tris (4-totoxyphenyl (typographical error?)) sulfonium hexafluoroarsenate ( $\lambda_{max} = 280 \text{ nm}$ ), diphenyl-2, 5-dimethylphenylsulfonium hexafluoroarsenate ( $\lambda_{max} = 307 \text{ nm}$ ), tris (4-methylphenyl)sulfonium fluoroborate ( $\lambda_{max} = 278 \text{ nm}$ ) or



Japanese Patent No.: Sho 59 (1984)-211036

photopolymerization initiator. The difference between two optical absorption wavelength ranges is generally about 20 nm or more in terms of the difference of the wavelength showing the highest peak of an absorption spectrum. However, the difference of the highest peaks of the absorption spectra of the above-mentioned photoactivator and photopolymerization initiator may also be 10 nm. Conversely, when both distributions are broad, since 500 m or more is required, the absorption peak wavelength and distribution are taken into consideration, and the wavelength range difference between the two substances must be such that the light whose wavelength is mainly absorbed by the afore-mentioned photopolymerization initiator activates the above-mentioned photoactivator to allow it to function as an oxidizer and is also utilized for color development of the above-mentioned reducing dye, and does not substantially inhibit the polymerization and curing of the composition. As to the preparation of the above-mentioned VI b group onium salt, it is described in detail in J.Am.Chem.Soc. 91, 145 (1969) and J.Org.Chem.35, No. 8, 2332 (1970). The VI b group onium salt-type activator used in the present invention is different from other photoactivators for reducing dyes in that there is no possibility of generation of foams or of decomposition when stored at room temperature over an extended period of time; it excels in the long-term quality stability.

When the composition of the present invention is used by laminating it on the copper-clad laminate to which a thin copper foil is adhered, an adhesion promotor may be used in order to improve the adhesion. Moreover, a thermal polymerization inhibitor, plasticizer and flame retardant may be added as needed.

In order to obtain the composition of the present invention, it is sufficient to combine and uniformly mix the above-mentioned binder consisting of a polymeric material, photopolymerizable monomer or oligomer, photopolymerization initiator, reducing dye and the afore-mentioned VI b group onium salt-type photoactivator having an optical absorption wavelength range different from the photopolim�ation initiator, and furthermore, if needed, an adhesion promotor may be added. Since, for the application, usually a thin film is formed on the surface of the base material such as a synthetic resin, it is preferable that the composition be a liquid composition which can be mixed with methyl ethyl ketone and other appropriate solvents to form a viscosity that enables it to be coated on the base material, and can also be dried upon volatilization of the solvent. Moreover, as to the quantitative relationship of the components of the above-mentioned composition, the recommended proportion is 10 ~ 300 parts by weight of a photopolymizable monomer or oligomer, 0.1 ~ 20 parts by weight of a photopolymerizaiton initiator, 0.01 ~ 10 parts by weight of a reducing agent and 0.001 ~ 2 parts by weight of a VI b group onium salt photoactivator per 100 parts by weight of a binder consisting of a polymeric material.

The composition of the present invention is used for the preparation of relief print plates and the application of photo resists. Usually the solution in which the composition of the present invention is dissolved in solvent is coated on a transparent sheet-shaped base material and dried and, if necessary, a protective film is formed on it. Then, if necessary, the protective film is removed, and the composition is laminated with heat fusion on a member to form an image such as a photoresist image, for example, on the surface of a copper-clad laminate to which a thin copper foil is adhered; it is followed by irradiation of active light from above through a negative film to expose the exposed part to the light. Afterward, if necessary, the transparent sheet-shaped base material is peeled off and the unexposed part is removed with solvent to carry out development. Henceforth the unprotected part of the surface (the part in which the composition of the present invention is removed with solvent) is subject to the treatment of etching or metal plating. The exposed part of the composition of the present invention develops color by the photoactivation-oxidation of the reducing dye with the VI b group onium salt-type photoactivator contained in the composition. Therefore, it is easy to distinguish the exposed part from the unexposed part in the exposure process; thus it is very convenient when multiple exposure is performed or at the time of confirming the state of exposure.

Furthermore, the optical color coupler of the combination of a reducing dye and a VI b group onium salt-type photoactivator in the composition of the present invention is excellent in the color stability without the disappearance of the colored image in a short time after exposure, and its workability is improved.

Moreover, when a leuco dye type color coupler is used conventionally, it is surmised that, because the irradiated light energy is divided into two parts, namely, the polymerization or crosslinking of the composition and color development, the rate of polymerization-curing of the composition decreases thereby requiring a long exposure time. As compared to this, in the composition of the present invention there is no such shortcoming, a short-time exposure is sufficient, and the exposure workability is also excellent.  
[Example 1]

Polymethyl methacrylate (MW = $2.0 \times 10^5$ )	60 g
Trimethylolpropane triacrylate	33 g
Benzophenone	3.51 g
Michler's ketone	1.51 g
Crystal Violet lactone	1.0 g
Triphenylsulfonium hexafluoroarsenate	0.1 g

The above compounds were dissolved in methyl ethyl ketone to make a solution of 300 g in total weight. This solution was coated on a polyethylene terephthalate film support so as to form a 50  $\mu\text{m}$  thickness after drying. After the coated film was dried it was laminated on a glass fiber-reinforced

Japanese Patent No.: Sho 59 (1984)-211036

epoxy resin plate, which had been coated with copper at 115°C, so as to allow the above-mentioned film to contact with the copper surface.

Subsequently, the above-mentioned photosensitive laminated plate was subject to the exposure of 90 millijoule (Mj) in a vacuum frame at a location at a distance 1 m apart from the 400 W high pressure mercury lamp through a negative image for testing (21  $\sqrt{2}$  step exposure step guide = the negative image gradually becomes deep by every  $\sqrt{2}$  at 21 steps from the transparent state) and a negative image for printed wiring circuits which was arranged so as not to overlap with it. The exposure time was 20 sec. After the exposure, the polyethylene terephthalate film support was peeled off and the exposed layer was immersed in 1, 1, 1-trichloroethane (to remove the unexposed part) for development and dried. In the image by the negative image for testing, the 9th step image remains in the glass fiber reinforced epoxy resin plate coated with copper. Moreover, the resolution in the image for the printed wiring was 50  $\mu\text{m}$ . Moreover, prior to the above-mentioned development, the unexposed part was colorless, the exposed part was clearly colored purple, and color development absorbance 0.5 contrast was sharp and was sufficient for carrying out an exposure inspection. Furthermore, after this exposure it was left standing overnight. On the following day, after development, etching was carried out, and the coating was removed to form a printed circuit. Nevertheless, the clear color remained in the exposed part up to the step of the coating removal; thus it was convenient to carry out the inspection on the states of development, etching and coating removal.

[Example 2] Used for the reducing dye was rhodamine lactam in place of Crystal Violet lactone, and for the VI b group onium salt-type photoactivator was diphenyl 2,5-dimethylphenylsulfonium hexafluoroarsenate in place of triphenylsulfonium hexafluoroarsenate. Otherwise, the developments of the negative image for testing and negative image for printed wirings, and the formation of printed wirings were carried out in the same way as Example 1.

As a result, it was found that each of the extent of curing of the exposed part, resolution and the extent of color development was the same as Example 1.

[Comparative Examples 1 ~ 4]

The compositions as shown in the following table were used to carry out the exposure, development and formation of printed circuits in the same way as Example 1. The results are shown in the following table.

	Comparative Example			
	1	2	3	4
Polymethyl methacrylate	60%	60	60	60
Trimethylpropane triacrylate	33%	33	33	33
Benzophenone	15%	15	15	0
Michler's ketone	15%	15	0	15
Imidazolyl dimer note 1)	0	1	1	1
Leuco Crystal Violet	0	1	1	1
Extent of curing at the time of 90 mJ/cm <sup>2</sup> irradiation note 2)	9 Steps	5	2	1
Color development absorbance	0	0.3	0.3	0.3
Resolution note 3)	50 $\mu$ m	200	200 <	200 <

Note 1) 2-(o-chlorophenyl)-4,5-dimethoxyphenyl-imidazolyl dimer

Note 2) In the same way as Example 1, it indicates the number of steps that remain in the photopolymerization in the image in the negative image for testing.

Note 3) It indicates that Comparative Examples 3 and 4 have values greater than 200  $\mu$ m, and it shows poor resolution.

Translation: Language Services  
C & G Associates  
May 4, 2001